

На правах рукописи



Махмуд Башар Абдулазиз Махмуд

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПИТЬЕВОЙ, СТОЧНОЙ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОДАХ
МЕТОДОМ РФА ПВО БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

02.00.02 – «Аналитическая химия»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

- Научный руководитель** доктор химический наук, профессор
Юсупов Рафаил Акмалович
- Официальные оппоненты:** **Чеботарев Виктор Константинович** доктор химических наук, профессор кафедры техносферной безопасности и аналитической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет»
- Гоголашвили Эдуард Лаврентьевич** кандидат химический наук, доцент, начальник центра химико-аналитических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова» Казанского научного центра Российской академии наук
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет»

Защита состоится 15 сентября 2016 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.30 № 442/нк от 12.08.2013 при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», <http://www.kpfu.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим отправлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Казанский (Приволжский) федеральный университет, отдел аттестации научно-педагогических кадров.

Автореферат разослан «08» июля 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.081.30,

кандидат химических наук

Л.С. Якимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ¹

Актуальность работы. В настоящее время одним из перспективных методов экспрессного и экономичного анализа токсичных элементов в водных средах является РФА ПВО (рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением), который не уступает по чувствительности классическому методу ААС (атомно-абсорбционная спектроскопия) и более информативен. Подготовка проб к анализу проста и имеется возможность проведения анализов в полевых условиях. Следует выделить следующие основные преимущества РФА: экспрессность; возможность реализации безэталонного анализа; нижний предел определяемых концентраций элементов без предварительного концентрирования составляет примерно 0.001 мг/л.

Для проведения массовых анализов токсичных элементов в водах необходимы экспрессные, экономичные, чувствительные методы с возможностью проведения анализов в полевых условиях с помощью переносных приборов. Также необходимо внедрение метрологического обеспечения анализа и создание баз данных.

Степень разработанности темы исследования. В России методики измерений (МИ) токсичных элементов в воде, пищевых продуктах, в крови и органах животных и человека разработаны с использованием методов ААС, ИСП. МИ для выполнения вышеуказанных задач с использованием РФА ПВО практически отсутствуют.

Цель работы и задачи работы:

Разработка экспрессной, экономичной методики определения концентрации токсичных элементов на примере определения свинца в питьевой, сточной, технологической водах без предварительного концентрирования проб с использованием метода РФА ПВО.

- Разработка методики определения концентрации свинца без предварительного концентрирования с использованием метода РФА ПВО в диапазоне концентраций: $1 \div 30$ мг/л, $0.5 \div 5.0$ мг/л в сточных и технологических водах; в питьевых, природных водах в диапазоне концентраций $0.01 \div 0.05$ мг/л; в питьевой бутилированной воде в диапазоне концентраций $0.0030 \div 0.02$ мг/л.

- Создание установки для синтеза азотной кислоты особой чистоты электролизом и оптимизация условий синтеза.

- Создание программного продукта для метрологического обеспечения результатов анализа и метрологической проработки градуировочных функций.

- Сравнение аналитических (рабочий диапазон, чувствительность, селективность, ...) и технологических (массовость, экономичность, экспрессность, ...) параметров определения концентрации свинца в водах методами ААС и РФА ПВО.

- Создание базы данных методик анализа, результатов эксперимента с включением программного продукта для метрологической проработки данных.

Научная новизна работы:

- Предложена экспрессная и экономичная методика определения концентраций свинца и других токсичных элементов в воде без предварительного концентрирования в диапазоне концентраций $0.0030 \div 30.0$ мг/л с применением РФА ПВО. В настоящее время данная методика регистрируется как МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ «ВОДА ПИТЬЕВАЯ. Методы определения содержания свинца, кадмия, никеля...» в ФБУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Республике Татарстан».

- Разработан программный продукт для метрологического обеспечения процесса разработки методики измерения и представления результатов анализов по требованиям стандарта, позволяющий рассчитывать рабочий диапазон измерений в зависимости от надежности, показателя сходимости, также оценивать результат анализа и градуировочную функцию, распознавать вид случайных процессов и рассчитывать неопределенность результата анализа.

- Разработан способ получения особо чистой азотной кислоты электролизом в лабораторных условиях для консервации проб воды.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложена экспрессная и экономичная методика определения концентрации свинца без предварительного концентрирования с использованием метода РФА ПВО в диапазоне концентраций $0.0030 \div 30.0$ мг/л, соответствующая СанПиН 2.1.4.1116-02 для фасованной питьевой воды первой и высшей категорий, также в природных, технологических и сточных водах.

Для консервации проб воды разработана методика получения чистой азотной кислоты в лабораторных условиях, не содержащая примесей токсичных элементов.

Для обеспечения экспрессности, экономичности, метрологических характеристик анализа использован разработанный при участии автора программный продукт.

Методика рассчитана на проведение анализов в лабораторных условиях.

Методология и методы исследования. При определении концентрации свинца и других токсичных элементов в воде использованы методы РФА ПВО и ААС. Спроектирована и собрана установка для получения чистой азотной кислоты для консервации проб воды и оптимизированы условия синтеза. При разработке методики измерений, представлении результатов анализа использован программный продукт, созданный при участии автора настоящей работы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика получения чистой азотной кислоты в лабораторных условиях, не содержащей примесей токсичных элементов.

2. Методика определения концентрации свинца в питьевой, сточной, технологической водах с использованием метода РФА ПВО в диапазоне концентраций $0.0030 \div 30.0$ мг/л.

3. Результаты использования программного продукта для метрологического обеспечения результатов анализа и метрологической проработки градуировочных функций.

4. Результаты сравнения экспрессности и экономичности РФА ПВО и ААС.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке цели работы, анализе литературных данных, подготовке публикаций по теме исследования. Самостоятельно выполнил все экспериментальные работы по анализу воды, сборку установки для синтеза азотной кислоты и синтез.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечена использованием современного оборудования с искусственным интеллектом и метрологическим обеспечением процедур анализа градуировочных функций и результатов анализа с применением программы, созданной с участием автора.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 9 печатных работ, 3 тезисов докладов в трудах Международных и Российской конференций.

Апробация работы проведена на кафедре АХСМК КНИТУ в НИР и в учебном процессе.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав с описанием проведенных экспериментов и полученных результатов, выводов, списка использованной литературы. Материал диссертации изложен на 146 страницах, содержит 25 рисунков и 43 таблицы и приложение (20 страниц, 19 рисунков и 23 таблицы). Список использованной литературы содержит 192 наименования.

Работа выполнена на кафедре аналитической химии, стандартизации и менеджмента качества ФГБОУ ВО «КНИТУ», является частью исследований центра коллективного пользования (ЦКП «КНИТУ» Спектральные методы анализа) по научному направлению и аккредитации лаборатории анализ воды методом РФА ПВО.

Атомно-абсорбционный анализ выполнялся в Центре химико-аналитических исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН под руководством к.х.н. В.Т. Иванова.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез и анализ азотной кислоты

Кислота предназначена для консервации проб воды предназначенной для анализа широкого набора токсичных элементов в воде методом РФА ПВО.

Анализ воды на токсичные элементы регламентируется высокими требованиями к отбору проб воды и чистоте азотной кислоты, используемой на этапе консервации пробы. Это связано с достаточно низкими значениями ПДК токсичных элементов в воде. Наличие этих примесей приводит к значимому фоновому аналитическому сигналу при анализе консервированных проб спектрометрами, характеризующимися чувствительностью на уровне ppm и ниже. Таковыми, например, являются спектрометры для РФА ПВО или АЭС-ИСП. В результате применение кислоты даже марки «осч» может вносить существенный вклад в итоговую погрешность анализа. При серийных анализах кислота для консервации проб расходуется достаточно быстро. Вдобавок к этому есть вероятность того, что вновь приобретенная партия кислоты может существенно отличаться по содержанию токсичных элементов, что может привести к остановке деятельности лаборатории. Поэтому для обеспечения непрерывной деятельности лаборатории желательно иметь в наличии установку для получения азотной кислоты требуемой чистоты.

Схема установки для получения азотной кислоты представлена на рисунке 1. Установка состоит из источника постоянного тока RFT 3217, электродов из платиновой сетки массой 14 г помещенных в емкости из пластика с мембраной площадью 16 см². Мембрана готовится растворением навески KNO₃ марки «ОСЧ» в воде особой чистоты (HPW) с последующим добавлением навески агар-агара при постоянном перемешивании и температуре 80°С. Параметры рецептур представлены в табл. 1. Основное количество азотной кислоты получается за счет KNO₃, который содержится в мембране. На спектрометре S2 PICOFOX регистрируются спектры «холостых» подложек. Затем на эти подложки автоматической пипеткой наносится 10.0 мкл раствора HNO₃. Далее проводится высушивание в течение 5 минут под лампой (60 Ват на расстоянии 5 см), после чего вновь регистрируются спектры.

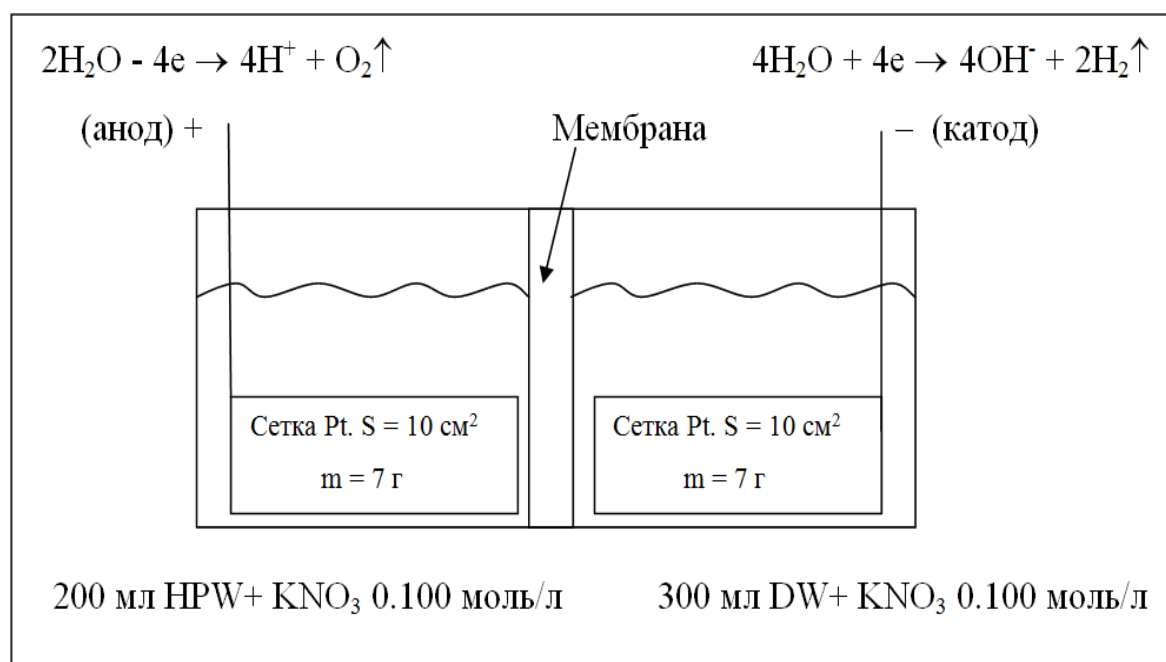


Рис.1 - Схема установки генерации азотной кислоты

Таблица 1. - Исходные и конечные параметры процесса получения азотной кислоты. Время электролиза 2 часа. Наилучшие режимы выставлены в начало таблицы

№	Анодное пространство			Катодное пространство			Состав мембраны		U. В	
	pH	V _{H2O} , мл	C _{KNO3} , моль/л	pH	V _{H2O} , мл	C _{KNO3} , моль/л	m _{KNO3} , г в мембране	V _{H2O} , мл		
1	0.91	200 DW	0.01	12.60	300 (DW)	0.01	2	50 DW	15	
2	0.92	200 HPW		12.00			1	25 HPW	20	
3	1.20	300 HPW		12.30			4	50 HPW		
4	1.20	200 HPW		—			1	25 DW		15
5	1.27			11.74			1	25 HPW		
6	1.33	300 HPW		11.95			2	50 HPW	20	
7	1.35	200 HPW		12.10						
8	1.44	300 HPW	0.02	11.90	0.02	1	25 DW	15		
9	1.45	200 HPW	0.01	—	0.01			20		
10	1.50	400 HPW		11.95				15		
11	1.55	300 HPW		11.93				300 DW	0.01	10
12		200 HPW		—						20
13	1.60			11.83						15
14	1.62	300 HPW	0.02	11.60	0.02			12		
15*	1.77		0.01	11.45	0.01			15		
16	1.90			11.25				10		
17	1.90	200 HPW	0.01	11.40	0.01	Промышленная мембрана МК40		15		
18	2.35			11.53		1	25 DW			
19	2.54	300 HPW		10.85				5		
20	2.62	200 HPW		11.28				15		

Значения сигналов калия (I_K). имп/сек: (* – принудительное перемешивание магнитной мешалкой)

№1: анодное пространство – 163. катодное пространство – 425;

№2: анодное пространство – 242. катодное пространство – 413; исходный раствор–335;

№3: анодное пространство – 160. катодное пространство – 413.

Из таблицы 1 видно, что принудительное перемешивание не улучшает результаты, т.е. достаточно перемешивания раствора за счет выделения газов на электродах. Также наличие в синтезированной кислоте калия и сопутствующего калию элемента рубидия позволяет использовать их в качестве «внутреннего стандарта».

Расчет концентраций примесей токсичных элементов в HNO_3 и их неопределенностей проводился с помощью программного пакета спектрометра S2 PICOFOX в режимах «внешнего» и «внутреннего» стандарта. Для первого режима выбраны спектры эталонов TXRF, Kraft XIII, эталон 10 ppm содержащие элементы по 10 ppm (см. табл.2), а для второго – аналитические сигналы K, Rb. Разница между результатами измерений при двух режимах незначима, поэтому представленные в таблице 2 значения концентраций – это средние от двух режимов. В качестве примера на рисунке 2 представлены спектры синтезированной кислоты и кислоты одной из приобретенных партий кислоты. Значения нижних пределов обнаружения (LLD) вычислялись программным пакетом спектрометра S2 PICOFOX. Сначала по спектру эталона TXRF вычислено LLD_{Ni} . Затем по спектрам эталонов Kraft XIII и 10 ppm вычислены значения LLD остальных токсичных элементов по формуле: $LLD_i = I_{\text{Ni}}/I_i \times LLD_{\text{Ni}}$, где LLD_i и LLD_{Ni} – нижние пределы обнаружения i -го элемента и никеля соответственно; I_{Ni} и I_i – значения аналитических сигналов i -го элемента и никеля соответственно. Как видно из таблицы 2, кислота данной партии содержит нежелательные примеси Fe, Ni и Cr, концентрации которых выше LLD , чего не наблюдается у синтезированной кислоты.

Синтез HNO_3 необходимо проводить непосредственно перед подготовкой проб анализируемой воды при режимах соответствующим экспериментам №1 и №18 (табл. 1). Режим №1 выбирается для получения кислоты высокой концентрации в целях продолжительной консервации анализируемой пробы. В режиме №18 синтезируемая кислота содержит рубидий, который может использоваться при нормировке аналитических сигналов.

Предлагаемый способ синтеза азотной кислоты в лабораторных условиях позволяет избегать простоев при выполнении серийных анализов. При более высоких значениях определяемых концентраций токсичных элементов предпочтительнее использование приобретенной кислоты. Стоит также отметить, что метод РФА ПВО позволяет достаточно быстро и экономично проводить проверку только что поступившей партии кислоты на наличие примесей.

Таблица 2. - Концентрации примесей (мг/л) в азотной кислоте различного происхождения

Элементы	Синтезированная HNO ₃		«ХЧ» ГОСТ 4461-77 Партия №47 01.2015	HNO ₃ . Фиксанал. 0.074 моль/л. МРТУ 6-09 № 1678-64
	№.5 (см. табл.1)	№.18 (см. табл.1)		
Pb	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD
Bi	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD
Cd	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD
Ni	<LLD	<LLD	1.4±0.2	2.3±0.3
Sn	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD
Hg	<LLD	<LLD	<LLD	0.3±0.1
Sb	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD
Cr	<LLD	<LLD	2.7±0.3	3.8±0.4
As	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD
Fe	<LLD	<LLD	56±2	33±3
K	74358±3000	56410±2000	<LLD	207±20
Co	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD
Mn	<LLD	<LLD	<LLD	0.8±0.1
Cu	<LLD	<LLD	<LLD	5.6±0.6
Zn	<LLD	<LLD	<LLD	18±1
Rb	<LLD	281±20	<LLD	<LLD
Sr	<LLD	<LLD	<LLD	15±1

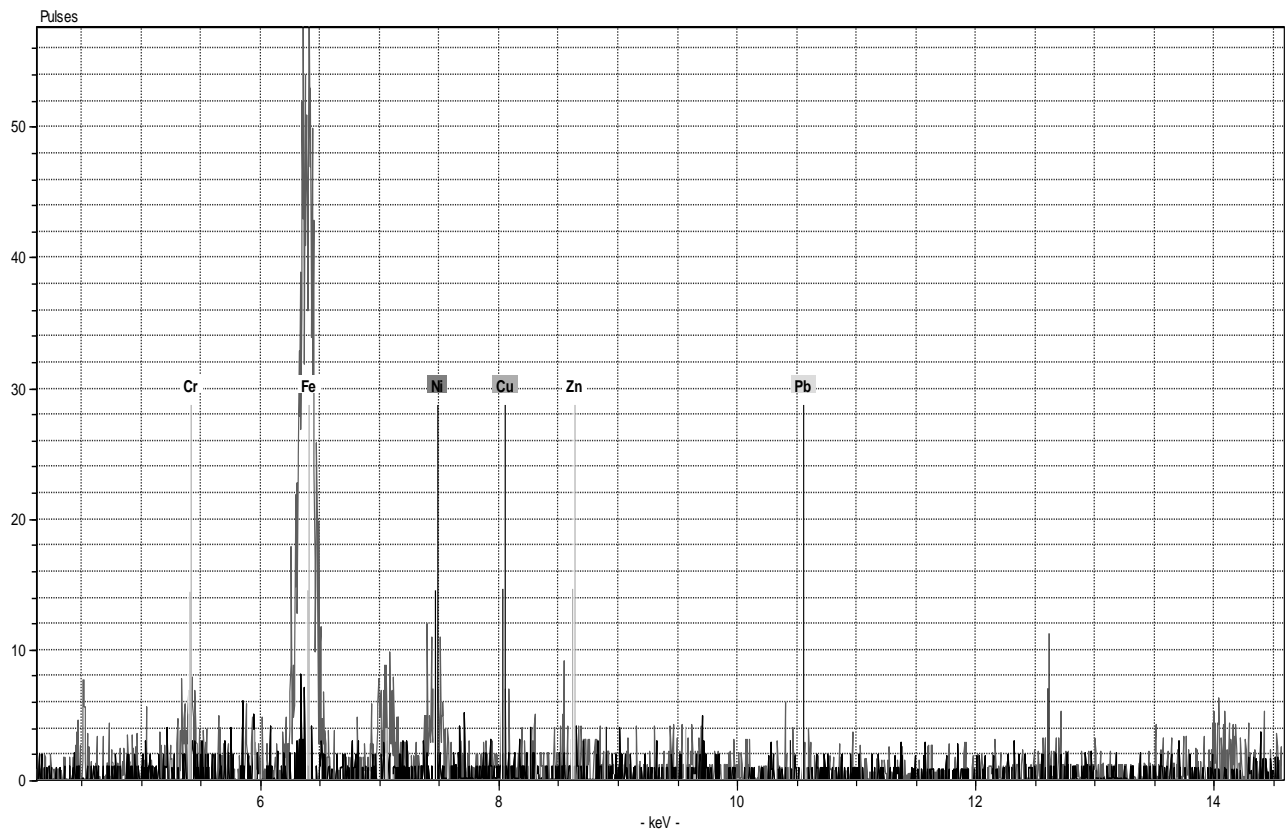


Рис.2 - Спектры образцов HNO₃ «ХЧ» ГОСТ 4461-77 (серый спектр) и синтезированной HNO₃ (черный спектр) с вычетом сигналов «холостых» подложек

Методика выполнения измерений

В настоящей работе измерения выполнены с помощью рентгеновского спектрометра S2 PICOFOX фирмы «BRUKER». Потребляемая мощность до 150 Вт. рентгеновская трубка с Мо-анодом (напряжение 50 кВ. сила тока 600 мкА).

Поверхностная плотность сухого остатка диаметром 3 мм составляет не более 15 мкг/см², что соответствует критерию «тонкого» слоя. Время измерения одной пробы составляет 200 ÷ 700 с. Обработку спектров и учёт наложений отдельных пиков флуоресценции проведено с помощью программы Spectra-6. В качестве отражателя использована кварцевая подложка (диаметр 30 мм), на поверхность которой наносится 10.0 мкл исследуемого раствора.

Измерение сигналов свинца и внутреннего стандарта рубидия в диапазоне 1.0 ÷ 30 мг/л

Эталонные растворы в области концентраций 1÷30 мг/л готовятся в следующем порядке:

1. В пластиковый стакан опускается головка магнитной мешалки, добавляется 10.0 мл раствора азотной кислоты; в этот стакан наливается 90.0 мл воды (HPW), после чего раствор перемешивается.

2. Отбирается проба 10.0 мкл полученного раствора на подложку из кварцевого стекла (на каждом этапе отбора подложка помещается для сушки под лампой на расстоянии 5 см на 3 мин), затем производится запись спектра.

3. Добавляется 10.0 мкл рабочего раствора Pb(NO₃)₂ с концентрацией 1.00×10⁻² моль/л, после чего раствор перемешивается. Отбирается проба 10.0 мкл полученного раствора. Далее проводятся аналогичные действия согласно вышеуказанных пунктов.

Данные представлены таблице 3. Образец спектра представлен на рисунке 3. Градуировочная функция и её метрологические характеристики представлены на рисунке 4.

Таблица 3. - Зависимость сигналов Pb и Rb от концентрации стандартных растворов Pb. Интенсивность сигнала рассчитана по программе Spectra-6 по площади сигнала элемента

№	Сигнал свинца. импульс/200с		Сигнал рубидия. импульс/200с		Концентрация Pb(II), мг/л
1	812	1717	19506	19700	0
2	8383	8683	17840	18215	2.07
3	16399	16142	17487	17792	4.13
4	22823	22683	16638	16992	6.50
5	31716	32094	17396	17756	8.67
6	34911	35376	15857	16219	10.6
7	39276	39293	14992	15373	12.8
8	56966	60993	15494	19410	14.9
9	59684	58200	19136	15705	17.1
10	76901	75900	15329	15634	21.4
11	80708	81565	17957	18243	23.6

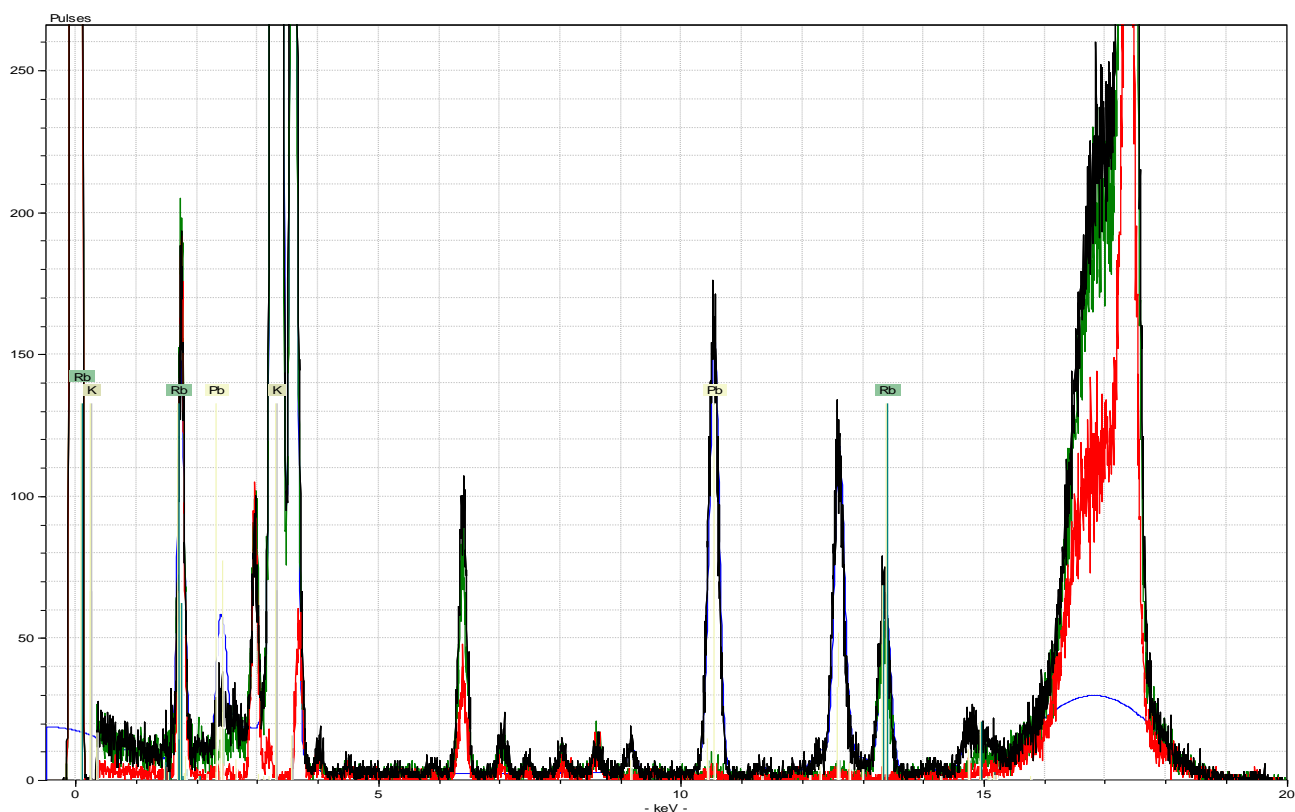


Рис. 3. - Спектры чистой кюветы нижняя кривая; HPW+KNO₃ вторая кривая снизу (эксперимент 1 табл. 3); HPW + KNO₃ + Pb(II) верхняя кривая (эксперимент 2 табл. 3)

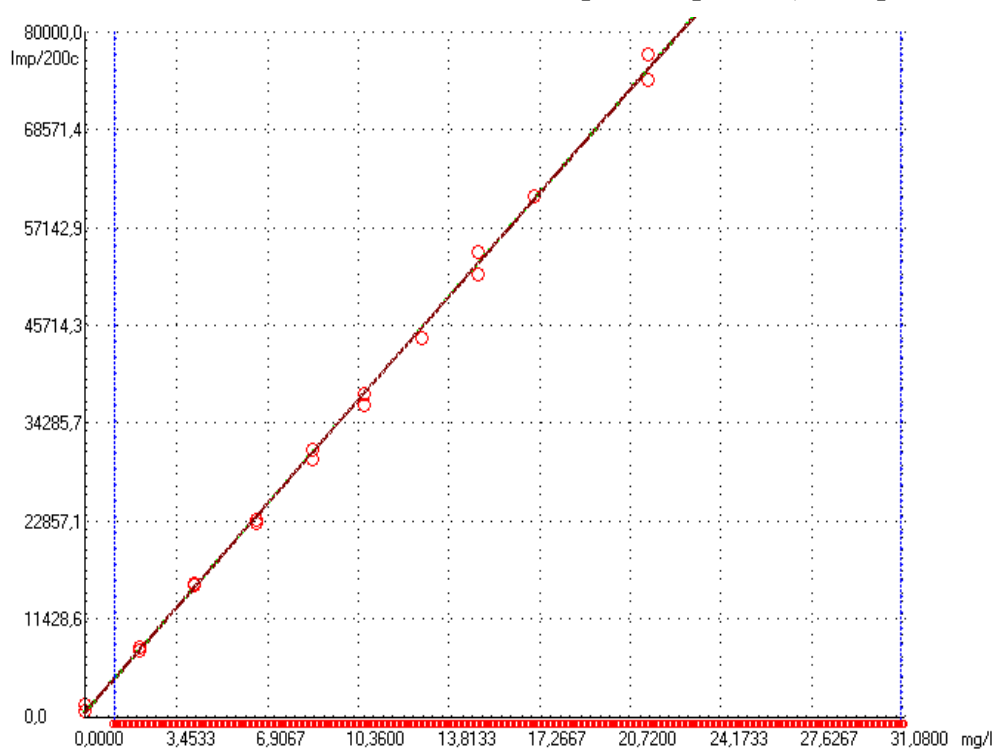


Рис. 4. - Зависимость сигнала Pb (интенсивность сигнала рассчитана по программе Spectra-6 по площади сигнала элемента) от концентрации Pb(II) в растворе.

$L = 20$. $P = 0.95$. $r = 50\%$. $C_{min} = 1.0$. $C_{max} = 31.0$ мг/л. Введено $C_{Pb(II)} = 21.6$ мг/л. Найдено 21.1 ± 0.6 (2.8%) мг/л. Введено $C_{Pb(II)} = 8.7$ мг/л. Найдено 8.4 ± 0.6 (6.7%) мг/л. Введено $C_{Pb(II)} = 2.1$ мг/л. Найдено 2.1 ± 0.6 (29%) мг/л

Измерение сигналов свинца и внутреннего стандарта калия в диапазоне $0.50 \div 5.0$ мг/л

Эталонные растворы в данной области концентраций готовятся как в предыдущем разделе. Отличие заключается в использовании рабочего раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 2.00×10^{-3} моль/л. Образец спектра представлен на рисунке 5. Градуировочная функция и метрологические характеристики представлены на рисунке 6. Градуировочная функция без нормализации сигналов представлена на рисунке 7, из которой явно следует необходимость нормирования сигналов, особенно при больших концентрациях анализируемого элемента.

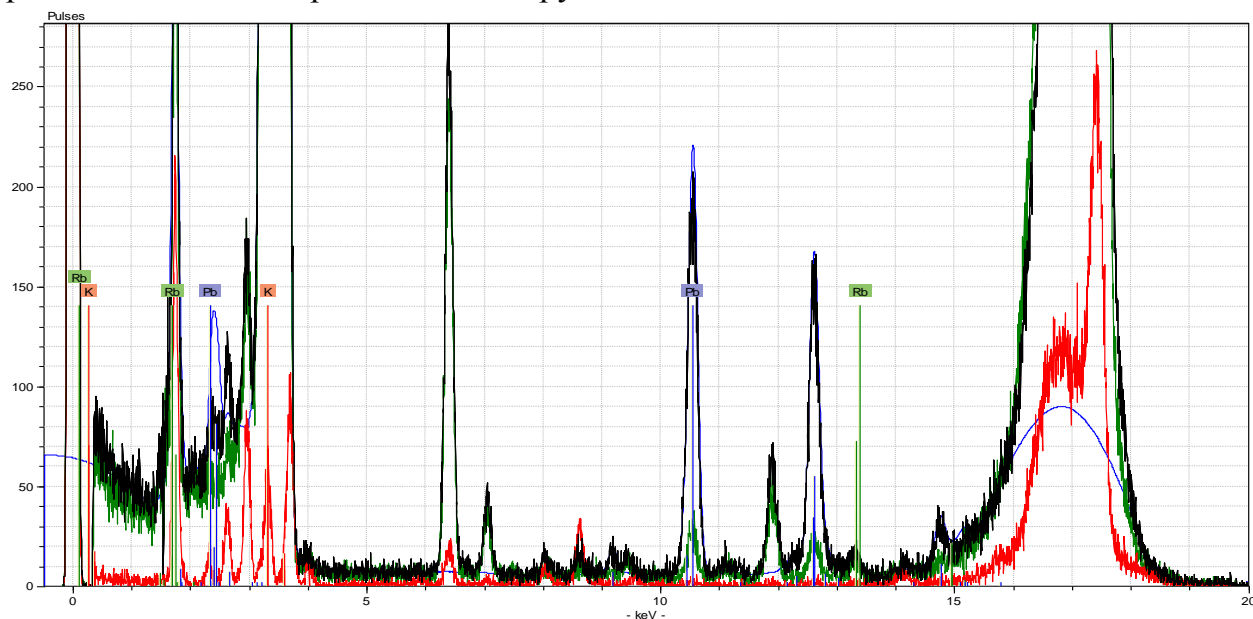


Рис. 5. - Спектры чистой кюветы нижняя кривая, $\text{HPW} + \text{KNO}_3$ вторая кривая снизу, $\text{HPW} + \text{KNO}_3 + \text{Pb}(\text{II})$ верхняя кривая

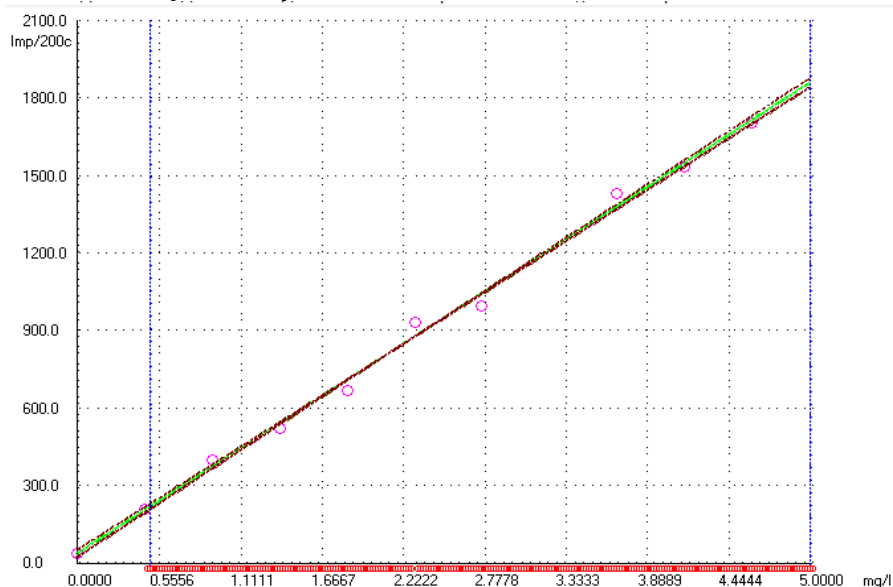


Рис. 6. - Зависимость сигнала Pb от концентрации $\text{Pb}(\text{II})$ в растворе (интенсивность сигнала рассчитана вручную из спектра образца по разнице сигналов элемента и фона). $L = 10$. $P = 0.95$. $r = 50\%$. $C_{\min} = 0.5$ мг/л, $C_{\max} = 5.0$ мг/л. Введено $C_{\text{Pb}(\text{II})} = 4.14$ мг/л. Найдено 4.02 ± 0.34 (8.5%) мг/л. Введено $C_{\text{Pb}(\text{II})} = 3.68$ мг/л. Найдено 3.75 ± 0.34 (9.0%) мг/л. Введено $C_{\text{Pb}(\text{II})} = 0.92$ мг/л. Найдено 0.98 ± 0.32 (33%) мг/л

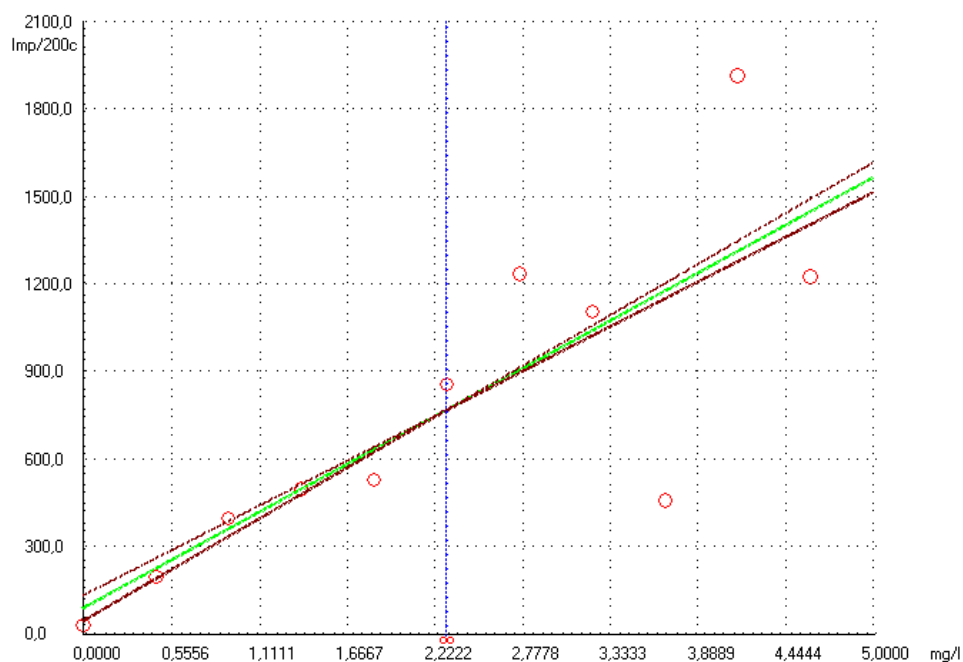


Рис. 7. - Зависимость ненормированного сигнала Pb от концентрации Pb(II) в растворе (интенсивность сигнала рассчитана вручную из спектра образца по разнице сигналов элемента и фона). $L = 11$. $P = 0.95$. $r = 50\%$. Рабочий диапазон при заданных метрологических характеристиках отсутствует

Измерение сигналов свинца и внутреннего стандарта калия в диапазоне $0.010 \div 0.050$ мг/л

Эталонные растворы в данной области концентраций готовятся как в предыдущем разделе. Отличие заключается в использовании рабочего раствора $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 2.00×10^{-5} моль/л. Образец спектра представлен на рисунке 8. Градуировочная функция и метрологические характеристики представлены на рисунке 9.

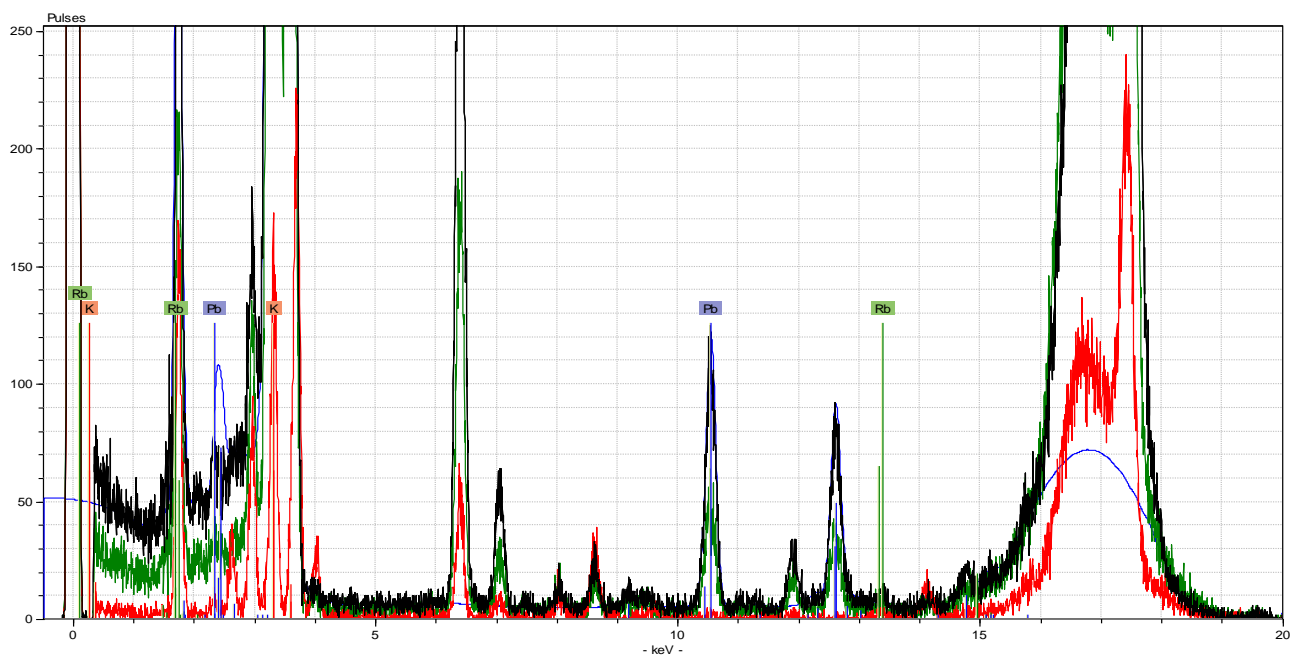


Рис. 8. - Спектры чистой кюветы нижняя кривая, HPW+KNO₃ вторая кривая снизу, HPW + KNO₃ + Pb(II) верхняя кривая

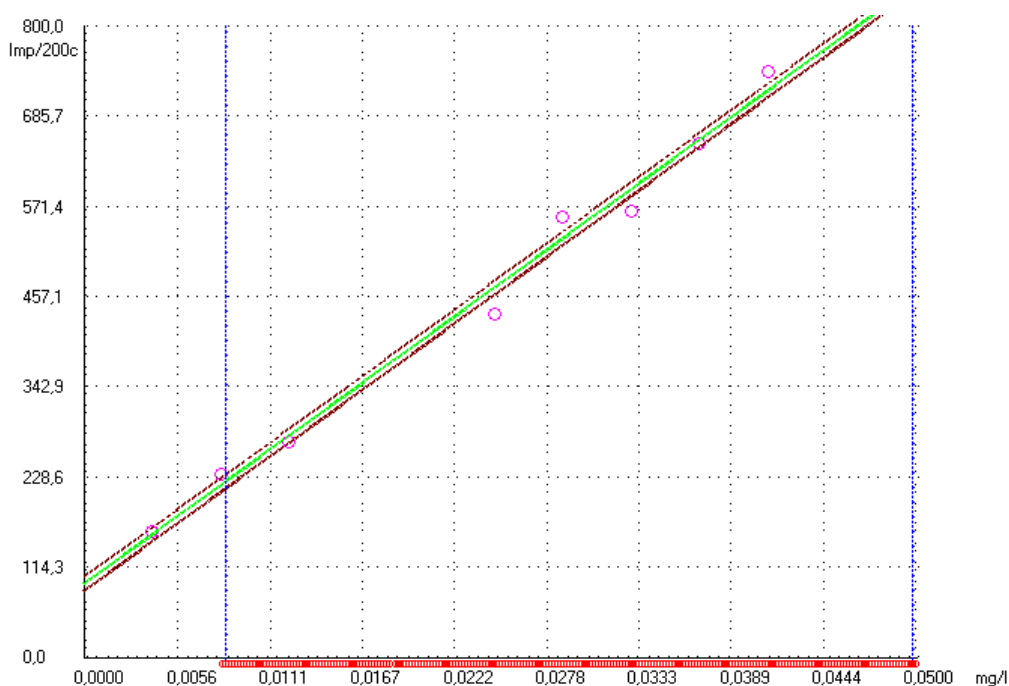


Рис. 9. - Зависимость сигнала Pb от концентрации Pb(II) в растворе. $L = 8$. $P = 0.95$. $r = 50\%$. $C_{\min} = 0.009$ мг/л, $C_{\max} = 0.0500$ мг/л. Введено $C_{Pb(II)} = 0.037$ мг/л. Найдено 0.036 ± 0.003 (8%) мг/л. Введено $C_{Pb(II)} = 0.0082$ мг/л. Найдено 0.0088 ± 0.0029 (33%) мг/л

Измерение сигналов свинца и внутреннего стандарта калия в диапазоне 0.0030 ÷ 0.0200 мг/л

Разработана экспрессная и экономичная методика определения концентраций свинца в питьевых водах без предварительного концентрирования в диапазоне 0.0030 ÷ 0.0200 мг/л соответствующая СанПиН 2.1.4.1116-02 для фасованной питьевой воды первой и высшей категорий. Для фасованной питьевой воды первой и высшей категорий значения ПДК свинца составляют 0.005 - 0.01 мг/л соответственно. Для массового контроля токсичных элементов в питьевой воде необходимы экономичные, экспрессные, внелабораторные методы аналитического контроля. В настоящее время одним из перспективных методов является РФА ПВО.

Наблюдения объемов при отборе проб автоматической пипеткой составляют: 9.9, 9.8, 10.3, 9.7 мкл. Объем раствора рассчитан измерением массы раствора на аналитических весах $V = 9.97 \pm 0.08$ мкл (0.8%). Систематическая погрешность (0.3%). Рабочий раствор 2 готовится из рабочего раствора 1 разбавлением в 100 раз. Измеряется спектр подложки.

В специальный стакан с пропеллером от магнитной мешалки (с оболочкой из термостойкого стекла, пластиковая оболочка часто дает примеси токсичных элементов) отбирается 100 мл HPW и 0.100 мл азотной кислоты. Крышка пластикового стакана закрывается и проводится интенсивное перемешивание раствора. Отбирается проба полученного раствора для измерения холостого сигнала. Добавляется 9.97 мкл рабочего раствора №2. Раствор перемешивается. ($C_{Pb(II)} = 0.000100/2 \times 0.00997 \times 207.2 \times 1000/100.1 = 0.00103$ мг/л). Отбирается 9.97 мкл полученного раствора на подложку из оксида кремния. Далее подложка помещается в бокс для сушки под лампой. Далее производятся аналогичные действия. В таблице 4 представлены сигналы свинца и сигналы фона при 17 кэВ.

Таблица 4. - Зависимость сигналов Pb от концентрации стандартных растворов Pb. Интенсивность сигнала рассчитана вручную из спектра образца по разнице сигналов элемента и фона

№ Эталона	Сигнал Pb. импульс/700с	Сигнал фона. импульс/700с	Концентрация Pb(II). мг/л
1	50	150	0
2	25	200	0.00103
3	40	100	0.00207
4	50	100	0.00414
5	54	50	0.00517
6	54	30	0.00621
7	167	50	0.00724
8	5	150	Водопроводная вода
9	10	150	Бутилированная питьевая вода

На рисунке 10 представлены спектры чистой кюветы нижняя кривая и пробы стандартного раствора с концентрацией 0.00724 мг/л. В диапазоне концентраций Pb(II) 0.0030 ÷ 0.0200 мг/л необходима нормализация сигнала по фону. Это позволяет показать совместимость серий градуировочных функций. На рисунке 11 приводятся данные пяти серий градуировочных функций и рассчитанные метрологические характеристики.

Исходя из данных настоящей работы можно утверждать, что описанная в работе методика определения свинца в питьевых и бутилированной водах является перспективной для массового контроля свинца, а также и других токсичных элементов как кадмий, никель, хром, ПДК которых имеют близкие значения, после соответствующей доработки.

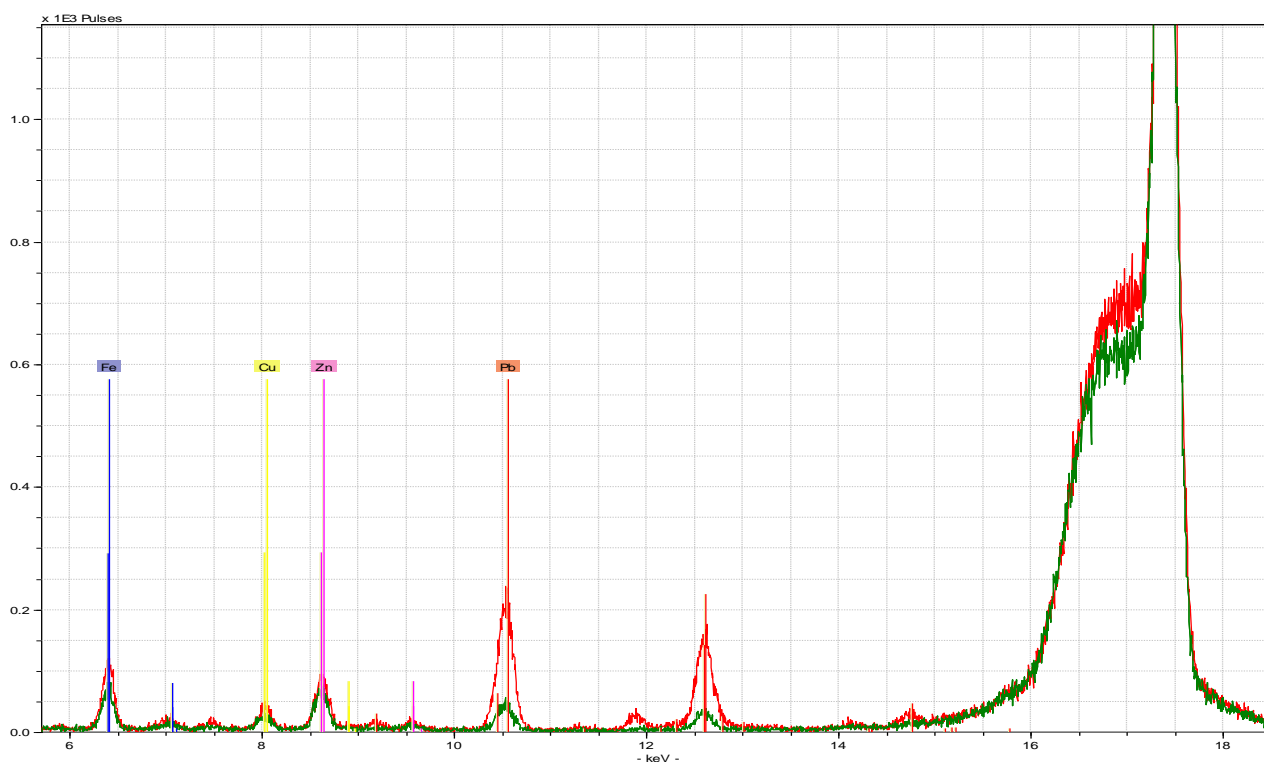


Рис. 10. - Спектры чистой кюветы нижняя кривая, эксперимент 7 табл. 4

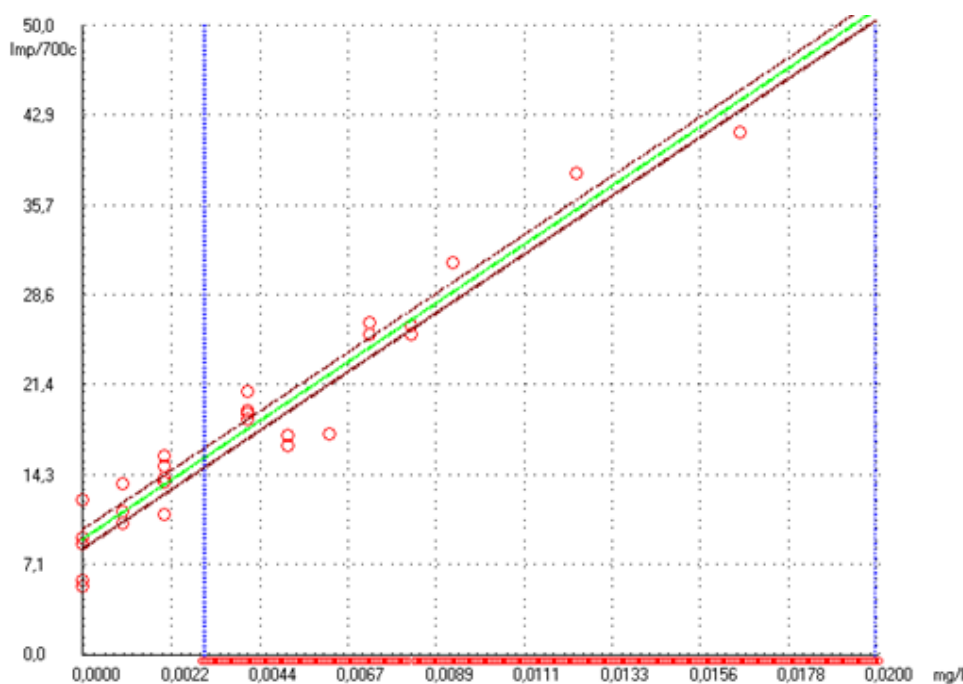


Рис. 11. - Зависимость нормализованного по фону сигнала Pb от концентрации Pb(II) в растворе. $L = 27$. $P = 0.95$. $r = 75\%$. $C_{\min} = 0.0030$ мг/л. $C_{\max} = 0.0200$ мг/л.

Нормализация сигнала свинца по внутреннему стандарту (сигналу рубидия, калия) необходима особенно в области концентраций свинца 1÷50 мг/л. При отсутствии внутреннего стандарта можно провести нормирование сигнала анализируемого элемента по сигналу фона. Данный диапазон пригоден для анализа свинца в питьевых, природных, сточных и технологических водах, а также в научных исследованиях.

Определение токсичных элементов методом РФА ПВО при контроле качества воды и в процессе ее очистки

Одним из определяющих факторов при анализе реальных объектов методом РФА ПВО является соблюдение «критерия тонкого слоя», при соответствии которому отсутствуют матричные эффекты. Соответствие этому критерию возможно при минерализации менее 150 мг/л, в противном случае подготовка проб несколько усложняется. При высыхании проб с высокой концентрацией солей на подложке возможен переход анализируемого элемента к границе высушенной капли, что может привести к разделению внутреннего стандарта и анализируемого элемента.

В качестве примеров применения разработанных методик измерения проведено определение концентрации элементов в водах Ирака и г.Казань, а также во фракциях водопроводной воды в процессе очистки вымораживанием. В таблице 5 представлены место отбора 17 проб воды. Во всех объектах ртуть не обнаружена.

Помимо результатов, представленных в таблице 5, обнаружены также: никель концентрации 0.002 мг/л в водопроводной воде г.Рамади; мышьяк в речной воде 0.02 мг/л и 0.0003 мг/л г.Фалудже и г.Рамади соответственно; золото в речной воде 0.02 мг/л и 0.003 мг/л в г.Фалудже и г.Алькаем соответственно. Также во всех образцах обнаружен бром, с концентрацией в 20 раз меньшей, чем концентрация хлора.

Таблица 5. - Концентрация элементов, мг/л. Место отбора проб воды

Место отбора	Пробы воды	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	Ca	K	Cl	S
Ирак г.Фалуджа	Водопроводная вода	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.005	80	3	24	15
	Речная вода	0.007	0.004	0.002	0.002	0.08	200	10	90	60
Ирак г.Рамади	Водопроводная фильтрованная вода	<0.001	0.0004	0.001	<0.001	0.009	4	1	2	0.7
	Водопроводная вода	<0.001	0.001	0.004	<0.001	0.018	80	5	50	25
	Речная вода	<0.001	0.0005	0.005	<0.001	0.010	160	11	110	65
	Речная вода	0.002	0.001	0.002	0.001	0.03	80	6	55	24
Ирак г.Хит	Водопроводная вода	<0.001	0.0004	0.003	<0.001	0.02	60	3	23	14
	Речная вода	<0.001	<0.001	0.003	0.001	0.02	80	4	33	18
Ирак г.Аана	Речная вода	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.01	80	2	24	14
Ирак г.Алькаем	Водопроводная вода	<0.001	<0.001	0.006	0.001	0.008	80	4	55	27
	Речная вода	<0.001	<0.001	0.012	0.001	0.009	80	2	25	14
г. Казань Вахитовский район	Водопроводная вода	0.003	<0.001	0.003	0.034	0.12	180	8	25	22
г. Казань Советский район	Водопроводная вода	0.003	0.018	0.004	0.014	0.25	190	4	8	18
	Оттаявший лед	0.002	<0.001	0.001	<0.001	0.002	30	2	4	2
	Остаточная вода	0.003	0.006	0.003	0.0032	0.018	104	12	25	21
	Вторичный оттаявший лед после вторичного замораживания	<0.001	<0.001	0.016	0.011	0.0025	20	27	100	80
	Остаточная вода после вторичного замораживания	0.004	0.001	0.004	0.006	0.019	60	3	5	4

Метрологическое обеспечение анализа водных сред на токсичные элементы в с применением разработанной программы METROLOGY

Задачами метрологического обеспечения анализа являются:

Создание базы данных (БД – условия и результаты эксперимента и их визуальное отображение, теоретическое описание эксперимента).

Выбор граничных условий ($C_{раб} = f(P, r, L, A, b, c, \dots S_a, S_b, S_c, \dots)$, где P – надежность, r – показатель сходимости, L – число CO. a, b, c, \dots – константы уравнения регрессии, S_a, S_b, S_c, \dots – стандартные отклонения констант.

Расчет параметров градуировочной функции ($\Gamma\Phi - C_{раб}, a, b, c, \dots S_a, S_b, S_c, \dots$) и ее оценка (не превышение граничных условий).

Представление результата анализа и его оценка.

В случае несоответствия ГФ нормируемым требованиям возможны следующие действия:

Отброс промахов (в случае разработки методики измерения (МИ)). В случае применения МИ отброс промахов из ГФ недопустим;

При разработке МИ использование опции «Butestep» позволяет визуально определить характер разброса экспериментальных точек относительно линии регрессии в зависимости от значения r . Также можно установить взаимосвязь значений r , P , C_{min} , C_{max} ;

Суммирование нескольких ГФ;

Применение нормировки сигналов по внутреннему стандарту или выключение режима нормировки;

Проведение изменения значений P или r в режиме разработки МИ;

Применение ГФ в виде нелинейной регрессии или разбиения ГФ на части.

Распознавание вида случайного процесса и расчет неопределенности результата анализа в соответствии с ним (например, в зависимости от распределений Гаусса или Коши).

Представление результата анализа и его оценка включает: ввод аналитических сигналов анализируемого элемента и реперного элемента; представление результата анализа по стандарту и его оценка. Например, на рисунке 9 представлен результат определения концентрации свинца при значении сигнала 250 и сигнала репера 1575: $C_{Pb} = 0.0088 \pm 0.0029$ (33%) мг/л. При необходимости возможно представление результата в размерности моль/л.

Оценка результата анализа проводится по двухбалльной или четырех балльной шкалам. Данная опция обычно используется в учебных целях или при разработке МИ.

Расчет и представление результата анализа в моль/л

В стандартных программах отсутствуют операции и параметры, позволяющие проводить метрологическую проработку градуировочной функции и результата анализа (нет полного набора граничных условий, нет автоматического распознавания функций распределений и оценки результата анализа, нет расчета рабочего диапазона зависящего от P , r).

При разработке МИ и анализе конкретных объектов для метрологической проработки измерений можно рекомендовать программные продукты «Статистика 6.0 – 10.0» и Origin 2015. Однако при этом имеются следующие проблемы: во-первых в данных продуктах имеются множество возможностей по статистическому анализу, но проведение метрологического обеспечения градуировочных функций ($C_{раб} = f(P, r, L, a, b, c, \dots, S_a, S_b, S_c, \dots)$) и результата анализа затруднено; во-вторых наличие множества возможностей приводит к большим затратам времени при освоении программы с целью проведения конкретных расчетов.

Расчет экспрессности экономичности анализа методами РФА ПВО и ААС

В таблице 6 представлены итоги расчетов экспрессности и экономичности определения свинца в водах методами РФА ПВО и ААС.

При выполнении анализов в лабораторных условиях на один элемент лучшие параметры у ААС, а в анализе нескольких элементов – РФА ПВО. Также причиной высокой стоимости анализов РФА ПВО является стоимость самого прибора. В будущем стоимость приборов РФА ПВО существенно понизится.

Таблица 6. - Экономичность и экспрессность анализа свинца в питьевых, природных, сточных и технологических водах (анализ 100 образцов)

Виды работ	Название этапа	Затраты, руб.	Затраты времени, мин
Анализ РФА ПВО			
<i>Подготовка реагентов</i>	Растворы Pb(NO ₃) ₂ , KNO ₃ . Дистиллированная вода. Вода особой чистоты. Азотная кислота	553	230
<i>Подготовка оборудования</i>	Спектрометр S2 Picofox. Весы аналитические. Мембрана для установки синтеза азотной кислоты. Установка для подкисления воды особой чистоты до pH =1 ÷ 3	-	160
<i>Подготовка кювет</i>	Измерение холостого сигнала	35	320
<i>Отбор проб</i>	В пластиковый стакан, в котором находится 10.0 мл азотной кислоты, отбирается 100.0 мл воды.	—	100
<i>Пробоподготовка</i>	Нанесение 10.0 мкл анализируемой пробы и сушка под лампой .	—	30
<i>Проведение анализа</i>	Измерение сигнала. 25 подложек по 200-700 с в автоматическом режиме. Измерение сигнала от 100 подложек.	-	400
<i>Представление протокола анализа</i>	Проводится по программе Metrology	-	60
<i>Заработная плата</i>		3750	-
<i>Амортизационные и эксплуатационные расходы</i>		5000	-
	ИТОГО на анализ 100 образцов	9333	1700
Анализ методом ААС			
<i>Подготовка реагентов</i>	Подготовка стандартных растворов. Подготовка ряда стандартных растворов разбавлением. Дистиллированная вода. Азотная кислота. Ацетилен. Закись азота.	870	30
<i>Выбор оптимальных режимов измерения</i>	Выбор оптимального режима подачи газов	-	75
<i>Подготовка оборудования</i>	Весы аналитические	-	75
<i>Отбор проб</i>		-	100
<i>Пробоподготовка</i>		-	30
<i>Проведение анализа</i>	Регистрация сигнала	-	400
<i>Представление протокола анализа</i>	Проводится по программе Metrology с использованием поверенной градуировочной функции	-	60
<i>Построение ГФ</i>		-	60
<i>Поверка ГФ</i>		-	60
<i>Заработная плата</i>		3700	-
<i>Амортизационные расходы</i>		1000	-
	ИТОГО на анализ 100 образцов	5620	890

Заключение

Таким образом, в работе предложена методика определения концентрации свинца без концентрирования проб методом РФА ПВО в питьевой и природной воде $C_{раб} = 0.0030 \div 0.020$ мг/л, в природной воде $C_{раб} = 1.0 \div 30$ мг/л, сточных и технологических водах $C_{раб} = 0.010 \div 0.050$ мг/л, $C_{раб} = 1.0 \div 30$ мг/л, $C_{раб} = 0.5 \div 5.0$ мг/л, заключающаяся в нанесении $5 \div 10$ мкл проб воды на подложку, сушке под лампой, а в случае доставки проб воды в лабораторию консервации проб азотной кислотой особой чистоты. Не допускается сушка нанесенной на подложку воды феном из-за загрязнения воды железом, никелем и хромом.

В ходе определения концентрации свинца аналогично определяются концентрации Cd, Ni, Cr, As, Zn, Cu, Fe в области ПДК этих элементов.

Создан программный продукт используемый при метрологической проработке результата анализа и представления по ГОСТ Р 8.736-2011 результата анализа химического состава пресной воды, включающий базу данных спектров, условий анализа и градуировочные функции.

Разработана методика синтеза азотной кислоты особой чистоты в лабораторных условиях для консервации проб воды и исключения систематической погрешности заключающаяся в применении электролиза особо чистого раствора нитрата калия в особо чистой дистиллированной воде, причем основная масса нитрата калия далее образующая азотную кислоту должна находиться в мембране из геля.

Показано, что разработанная методика определения токсичных элементов в пресной, питьевой, сточных водах методом РФА ПВО перспективна с точки зрения экономичности и экспрессности при проведении массовых анализов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Sayel, Khamis Nbba Evaluation of reservoir water quality Habbaniyah using remote sensing techniques and geographic information systems / Khamis Nbba Sayel, Ahmed Saud Al-Naimi, Bashar Abdulazeez Mahmood // Iraqi Journal of Civil Engineering. – 2008. – Vol.0. – №11. – P. 27–38.

2. Mahmood, Bashar Abdulazeez Study of Some pollution Sources for Euphrates River Water Between Hit and Ramadi Cities / Bashar Abdulazeez Mahmood // first scientific conference of the Centre for Desert Studies / University of Anbar 22-24/12/2009.

3. Mutar, Ayad Abdul-Razzaq Analytical Comparision Study for Asphalt and Water of Hit Sulphurous Springs / Ayad Abdul-Razzaq Mutar, Tahseen Ali Zedan, Bashar Abdulazeez Mahmood // Journal of university of Anbar for Pure science. – 2009. – Vol.3. – №1. – P. 45–56.

4. Mahmood, Bashar Abdulazeez. Study of Some pollution Sources for Euphrates River Water Between Hit and Ramadi Cities / Bashar Abdulazeez Mahmood // Iraqi Journal for the Study of the desert. – 2010. – Vol.2. – №2. – P. 131–142.

5. Mahmood, Bashar Abdulazeez Study of the validity of some of water wells in Anbar governorate for human and agricultural uses / Bashar Abdulazeez Mahmood // Iraqi journal of desert studies. – 2011. – Vol.3. – №1. – P. 134–146.

6. Махмуд, Башар Абдулазиз Определение концентрации свинца в воде в диапазоне концентраций $3 - 30$ мг/л методом РФА с полным внешним отражением на приборе S2 PICOFOX. / Башар Абдулазиз Махмуд, С.А. Бахтеев, Р.А. Юсупов // Вестник Казанского технологического университета – 2014. – Т.17. – №13. – С. 96–98.

7. Мальцев, А.С. Анализ концентраций токсичных элементов в молоке методом РФА ПВО / А.С. Мальцев, Башар Абдулазиз Махмуд, С.А. Бахтеев, Р.А. Юсупов // Вестник технологического университета – 2015. – Т.18. – №20. – С. 117–119.

8. Махмуд, Башар Абдулазиз. Определение содержания свинца в технологических и сточных водах в диапазоне 3–30 мг/л с использованием метода РФА ПВО / Башар Абдулазиз Махмуд, С.А. Бахтеев, Р.А. Юсупов // Тезис международного научного форума «Бутлеровское наследие-2015»– Казань, 2015, с. 20.

9. Махмуд, Башар Абдулазиз. Сравнение основных показателей методов ААС и РФА ПВО при анализе вод / Башар Абдулазиз Махмуд, С.А. Бахтеев, В.Т. Иванов, Р.А. Юсупов // Вестник технологического университета – 2016. – Т.19. – №4. – С. 33–39.

10. Махмуд, Башар Абдулазиз. Определение токсичных элементов методом РФА ПВО при контроле качества воды и в процессе ее очистки / Башар Абдулазиз Махмуд, С.А. Бахтеев, Р.А. Юсупов // Вестник технологического университета – 2016. – Т.19. – №4. – С. 68–70.

11. Махмуд, Башар Абдулазиз. Определение свинца в воде в диапазоне концентраций 0.0030 – 0.0200 мг/л методом РФА ПВО / Башар Абдулазиз Махмуд, С.А. Бахтеев, Р.А. Юсупов // Вестник технологического университета – 2016. – Т.19. – №5. – С. 104–106.

12. Махмуд, Башар Абдулазиз. Определение концентрации свинца в питьевых водах в диапазоне 0.0030–0.050 мг/л методом РФА ПВО // Башар Абдулазиз Махмуд, С.А. Бахтеев, Р.А. Юсупов // Тезисы докладов Менделеевского съезда, 2016.